



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenl gungsschrift
⑩ DE 42 16 880 A 1

②① Aktenzeichen: P 42 16 880.5
②② Anmeldetag: 21. 5. 92
②③ Offenlegungstag: 25. 11. 93

⑤① Int. Cl.⁵:
A 01 N 47/36
A 01 N 37/26
A 01 N 41/10
A 01 N 43/56
A 01 N 47/12
A 01 N 47/16
A 01 N 37/38
A 01 N 37/22
A 01 N 43/78
A 01 N 43/10
A 01 N 43/40
A 01 N 47/18

DE 42 16 880 A 1

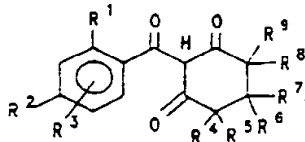
// (A01N 35/06,47:36,37:26,43:56,47:12,47:16,37:38,37:22,43:78,43:10,43:40,47:18,57:14,47:38,47:30)

⑦① Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Schubert, Hans-Herbert, Dr., Shinagawa,
Tokio/Tokyo, JP; Nakashima, Takehiko, Ichikawa,
Chiba, JP; Bauer, Klaus, Dr., 63456 Hanau, DE;
Bieringer, Hermann, Dr., 65817 Eppstein, DE; Hacker,
Erwin, Dr., 65239 Hochheim, DE

⑤④ Herbizide Mittel zur Unkrautbekämpfung in Reiskulturen

⑤⑦ Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen wirksamen Gehalt an mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder deren Salzen (Typ A-Verbindungen)



(1)

in Kombination mit mindestens einer Verbindung B (Typ B-Verbindungen) aus der Gruppe, welche die Verbindungen Butachlor, Pretilachlor, Mefenacet, Esprocarb, Butenachlor, Molinate, Thiobencarb, Dimepiperate, NSK-850, Pyrazolate, Naproanilid, Bensulfuron-methyl, Pyrazosulfuron-ethyl, Cinosulfuron, Imazosulfuron, H1, Pyrazoxylan, Benzofenap, Dithiopyr, HW52, Pyributicarb, Anilofos, CH900 und Dymron enthält.

DE 42 16 880 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Beschreibung

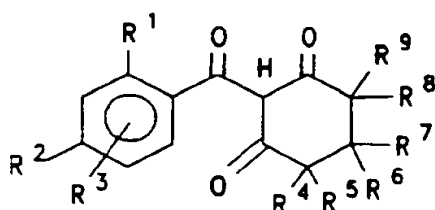
Aus WO 91/05 469 und WO 91/05 470 sind herbizide Mittel und Wirkstoffkombination bekannt, die in Reiskulturen zur Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwachstum eingesetzt werden können. Darunter sind auch synergistisch wirksame Mischungen, die ein breites Spektrum monokotyler und dikotyler Unkräuter in Reisanbau bekämpfen.

Allerdings sind aus den Reiskulturen in Japan und Südostasien Unkräuter bekannt, die auch mit solchen Kombinationen nicht ausreichend bekämpft werden, dazu gehören besonders Unkräuter wie *Sagittaria* spp., *Eleocharis kuroguwai* und auch breitblättrige Arten.

Überraschenderweise wurden in biologischen Gewächshausversuchen mit verschiedenen herbiziden Wirkstoffen neue synergistisch wirksame Kombinationen gefunden, die bei gemeinsamer Anwendung eine außerordentlich gute Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum verschiedener Unkräuter zeigen und auch im Reis sehr gut verträglich sind. Sie sind bezüglich Wirkungsbreite und Wirkungsstärke den bekannten Herbiziden und Herbizidkombinationen überlegen und können in geringen Aufwandsmengen eingesetzt werden.

Weitere Vorteile dieser neuen Kombinationen sind deren anhaltende Dauerwirkung, die mehrere Wochen andauert und nachfolgende Herbizidapplikationen gegen neu keimende Unkräuter erübrigt. So kann ein zweiter Arbeitsgang eingespart werden, indem mit einer einzigen Applikation der konkurrierende Unkrautwuchs beseitigt wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen wirksamen Gehalt an mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I oder deren Salzen (Typ-A-Verbindungen)



(I)

worin

R^1 Halogen, $(C_1 - C_4)$ -Alkoxy, $(C_1 - C_4)$ -Alkyl, $(C_1 - C_4)$ -Haloalkyl, $-NO_2$, $-CN$ oder $S(O)_m R^{10}$;

R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, $(C_1 - C_4)$ -Alkyl, $(C_1 - C_4)$ -Alkoxy, $(C_1 - C_4)$ -Haloalkyl, $-CN$, $-NO_2$, $-S(O)_m - R^{11}$, $-NR^{12}R^{13}$, $-NR^{14} - CO - R^{15}$;

R^4 Wasserstoff, $(C_1 - C_4)$ -Alkyl oder $-CO - O - (C_1 - C_4)$ -Alkyl;

R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff oder $(C_1 - C_4)$ -Alkyl oder $-CO - R^{16}$;

R^{10} $(C_1 - C_4)$ -Alkyl, $(C_1 - C_4)$ -Haloalkyl oder $(C_1 - C_4)$ -Alkoxy;

R^{11} $(C_1 - C_4)$ -Alkyl, $(C_1 - C_4)$ -Haloalkyl, Phenyl, Benzyl, oder $-NR^{17}R^{18}$;

R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander Wasserstoff oder $(C_1 - C_4)$ -Alkyl;

R^{14} Wasserstoff oder $(C_1 - C_4)$ -Alkyl;

R^{15} $(C_1 - C_4)$ -Alkyl;

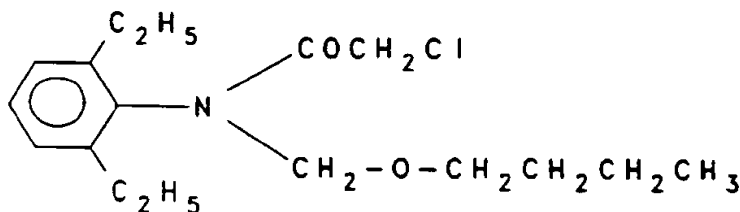
R^{16} Wasserstoff, $(C_1 - C_4)$ -Alkyl, $(C_1 - C_4)$ -Haloalkyl oder $(C_1 - C_4)$ -Alkoxy;

R^{17} und R^{18} unabhängig voneinander Wasserstoff oder $(C_1 - C_4)$ -Alkyl und

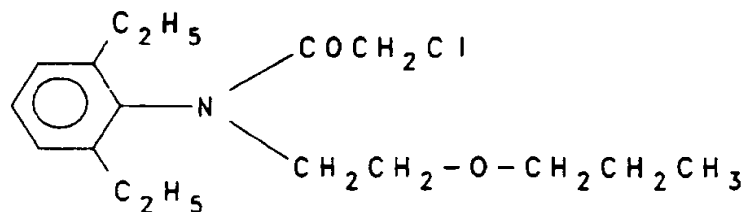
n und m unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 bedeuten,

in Kombination mit mindestens einer Verbindung B (Typ B-Verbindungen) aus der Gruppe, welche die Verbindungen

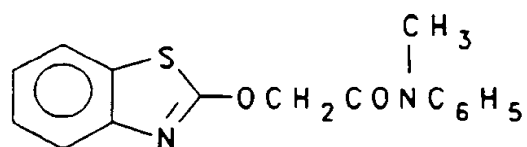
B1) Butachlor, N(Butoxymethyl)-2-chlor-N-(2,6-diethylphenyl)-acetamid



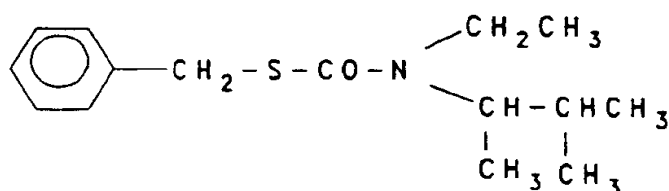
B2) Pretilachlor, N-(2-Propoxyethyl)-2-chlor-N-(2,6-diethyl-phenyl)-acetamid



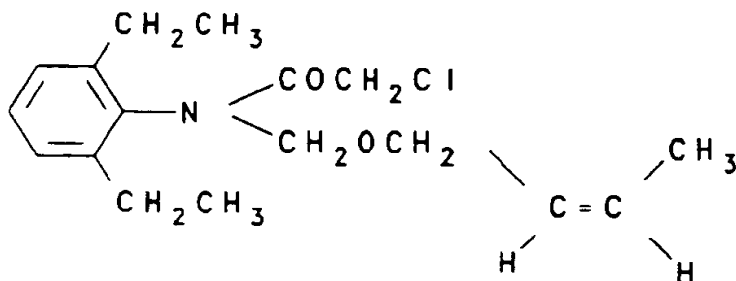
B3) Mefenacet, 2-(1,3-Benzthiazol-2-yloxy)-N-methyl-acetanilid



B4) Esprocarb, S-Benzyl-N-ethyl-(1,2-dimethyl-propyl)-thiocarbamat



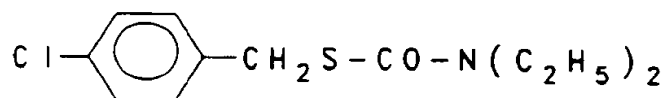
B5) Butenachlor, (Z)-N-but-2-enyloxymethyl-2-chlor-2',6'-diethylacetanilid, KH-218



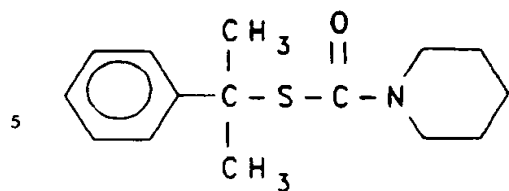
B6) Molinate, N-(ethylthio-carbonyl)-azepan



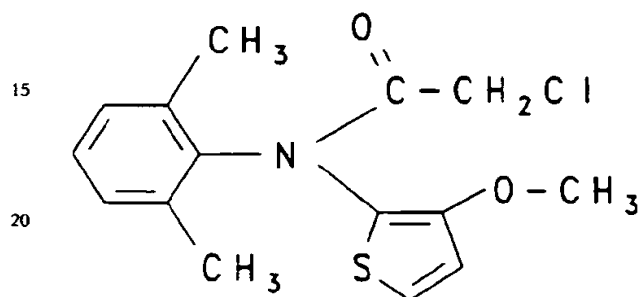
B7) Thiobencarb (Benthiocarb), N,N-Diethyl-carbaminsäure-4-chlorbenzylthioester



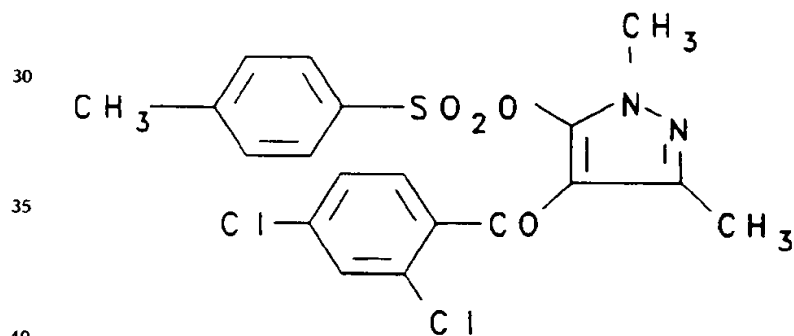
B8) Dimepiperate (MY-93), N-(2-Phenyl-prop-2-ylthiocarbonyl)piperidin



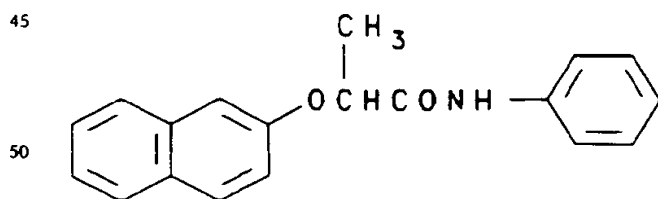
10 B9) NSK-850, α -chlor-N-(3-methoxy-2-thienyl)-methyl-2',6'-dimethylacetanilid



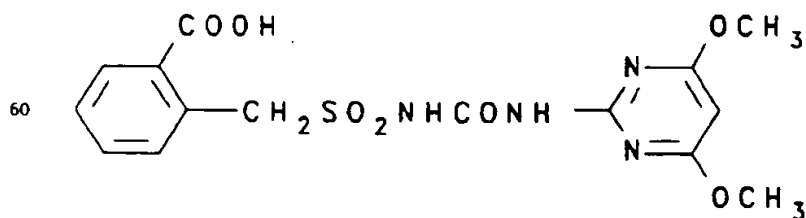
25 B10) Pyrazolate, 4-(2,4-dichlorobenzoyl)-1,3-dimethylpyrazol-5-yl toluene-4-sulfonate



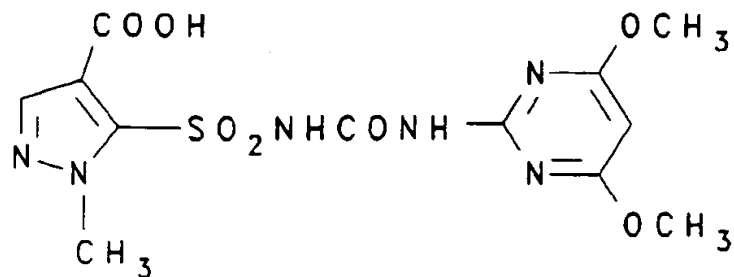
B11) Naproanilid, 2-(2-naphthyloxy)propionanilid



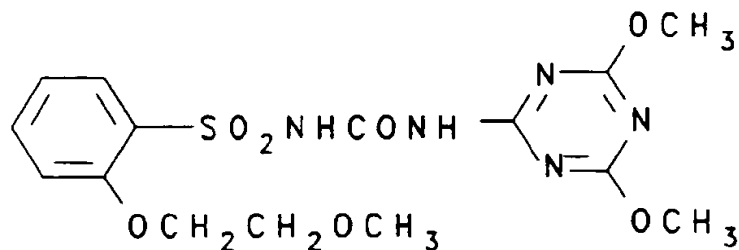
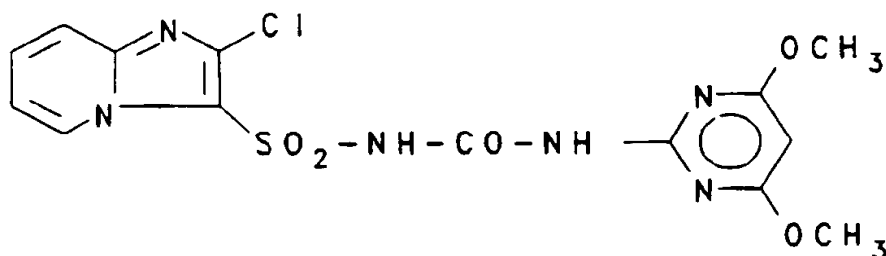
55 B12) Bensulfuron-methyl, α -(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl-carbamoyl-sulfamoyl)-O-toluic acid



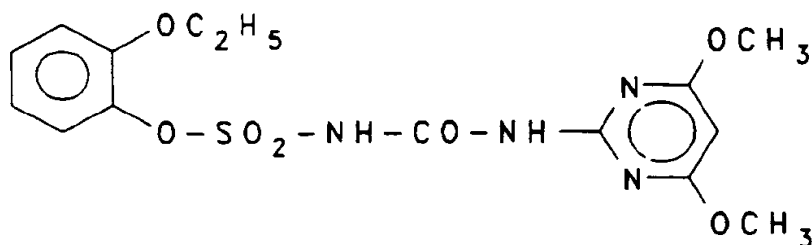
B13) Pyrazosulfuron-ethyl, 5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl(carbamoylsulfamoyl)-1-methylpyrazole-4-carboxylic-acid



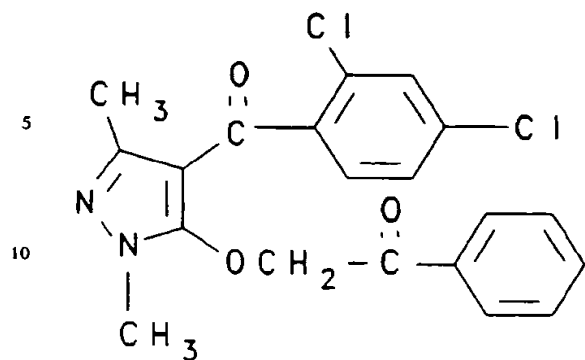
B14) Cinosulfuron, 3-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-1-[2-(2-methoxyethoxy)-phenylsulfonyl]urea

B15) Imazosulfuron, N-(2-chloro-imidaza[1,2- α]pyridin-3-yl-sulfonyl)-N'-(4,6-dimethoxy-2-pyrimidiny)urea, (TH-913, Beispiel Nr. 1 aus EP 0 02 38 070.)

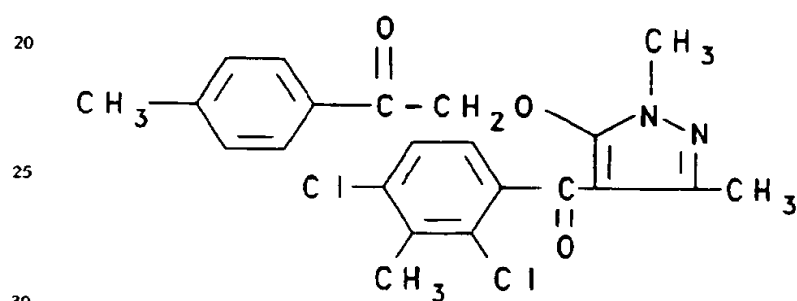
B16) H1, 3-(4,6-dimethoxypyridin-2-yl)-1-(2-ethoxyphenoxy-sulfonyl)-urea, (P38 16 704.2, EP-A-03 42 569)



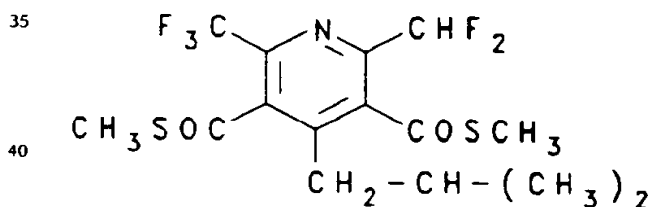
B17) Pyrazoxyfen, 2-[4-(2,4-Dichlor-benzoyl)-1,3-dimethylpyrazol-5-yloxy]-acetophenon



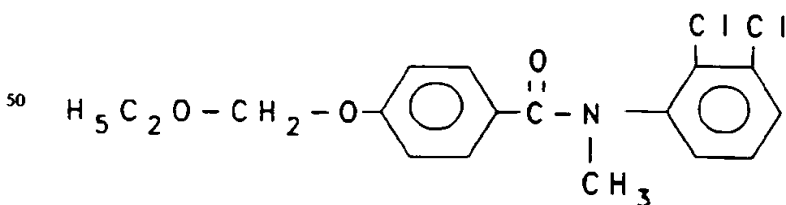
B18) Benzofenap (MY71), 2-[4-(2,4-dichloro-m-toluoxy)-1,3-dimethylpyrazole-5-yloxy]-4'-methylacetophenone



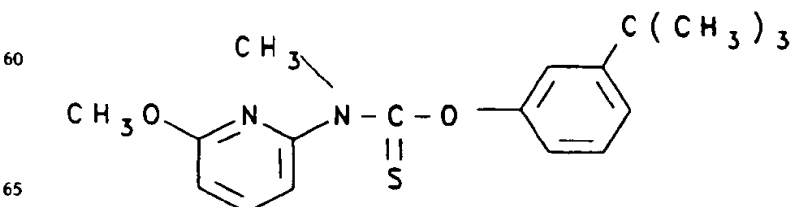
B19) Dithiopyr, 5,5'-dimethyl-2-difluoromethyl-4-isobutyl-6-trifluoromethylpyridine-3,5-dicarbothioate



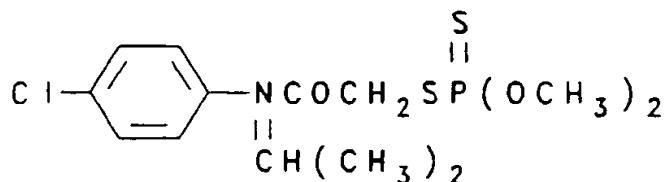
B20) HW 52, 2',3'-dichloro-4-ethoxymethoxybenzanilide, (J 60042-312A)



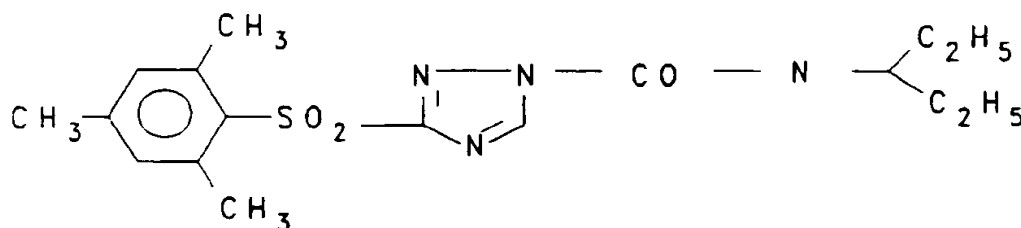
B21) Pyributicarb, 0-3-tert-butylphenyl-6-methoxy-2-pyridyl(methyl)thiocarbamate



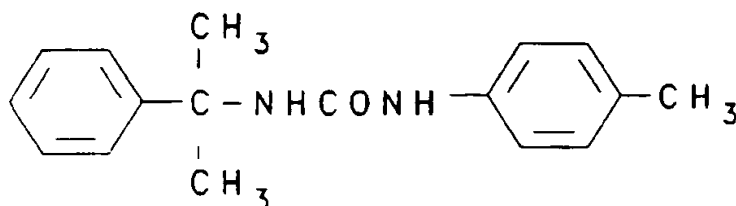
B22) Anilofos, 4'-chloro-2-dimethoxyphosphinothioylthio-N-isopropylacetanilide



B23) CH900, 1-(diethylcarbamoyl)-3-(2,4,6-trimethylphenylsulfonyl)-1,2,4-triazole und



B24) Dymron, 1-(1-methyl-1-phenylethyl)-3-p-tolylurea



enthält, außer Mitteln mit einem wirksamen Gehalt an einer Verbindung A in Kombination mit nur einer Verbindung B aus der Gruppe B1 bis B4, B6 bis B8, B17 bis B20 und B22.

Die Verbindungen sind alle aus "The Pesticide Manual", 9. Ausgabe Brit. Crop. Prot. Council, 1991 bekannt, ausgenommen B15, B16, B20, die in den angegebenen Patentanmeldungen beschrieben sind. Verbindung B23 ist bekannt aus Brighton Crop Prot. Weeds, 1991, S. 923-928.

Von besonderem Interesse sind erfindungsgemäße herbizide Mittel mit Verbindungen der genannten Formel I oder deren Salzen,

worin

R¹ Fluor, Chlor, Brom, Jod, Methoxy, Nitro, Cyano oder -S(O)_nR¹⁰,
R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Methyl, Methoxy, Trifluormethoxy, Cyano, Nitro, Trifluormethyl, -SO₂R¹¹, NR¹²R¹³, -N(CH₃)-CO-R¹⁴ oder -CO-O-(C₁-C₄)-Alkyl und R⁴,
R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten sowie
R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ und n wie oben definiert sind.

Besonders bevorzugt sind erfindungsgemäße herbizide Mittel mit Verbindungen der Formel I, in denen R² und R³ unabhängig Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, -N(CH₃)₂, Methoxy, Nitro, -SO₂CH₃, -SO₂CH₂Cl, -SO₂N(CH₃)₂ oder Trifluormethyl und n = 2 bedeuten sowie R¹, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ wie oben definiert sind.

Die Verbindungen der Formel I können in verschiedenen tautomeren Strukturen (Keto-Enol-Tautomerie) vorliegen und verfügen über ein sehr acides Wasserstoffatom an der Methingruppe zwischen den drei Carbonylgruppen, das durch ein für die Landwirtschaft geeignetes Kation ersetzt werden kann. Die dann vorliegenden Salze sind im allgemeinen Metall-, insbesondere Alkali-, Erdalkali-, gegebenenfalls substituierte oder unsubstituierte Ammonium-, Sulfonium- oder Phosphoniumsalze, in denen die Substituenten aliphatische oder aromatische Reste sein können. Geeignete Basen zur Herstellung der erfindungsgemäßen Salze sind beispielsweise Alkalicarbonat, wie Kaliumcarbonat, Alkali- und Erdalkalihydroxide, Ammoniak oder Ethanolamin.

Unter Alkylresten werden Reste mit der angegebenen Anzahl Kohlenstoffatomen verstanden. Die Reste können geradkettig oder verzweigt sein. Die gebräuchlichsten Reste sind beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl. Unter Halogen wird Fluor, Chlor, Brom oder Jod verstanden. Haloalkyl-Reste können ein- oder mehrfach mit Halogen substituiert sein, d. h. auch perhalogeniert sein.

Besonders geeignete Verbindungen der Formel I in den erfindungsgemäßen herbiziden Mischungen sind beispielsweise

2-(2-Chlor-4-methylsulfonylbenzoyl)-1,3-cyclohexandion (A1)

2-(2-Nitrobenzoyl)-4,4-dimethyl-1,3-cyclohexandion (A2) und

2-(2-Nitrobenzoyl)-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion (A3)

Die 2-Benzoylcyclohexandion-Derivate der Formel I sind bekannt, siehe z. B. die genannten EP-A-Veröffentlichungen Nr. 01 37 963, 01 86 118, 02 74 634 und 02 98 680 und U. S. Patent 47 80 127, oder können nach den dort angegebenen Methoden hergestellt werden.

Als spezielle Beispiele für die beanspruchten Wirkstoffmischungen seien folgende genannt, ohne daß dadurch eine Einschränkung erfolgen soll:

- A₁ + Bensulfuron-methyl
- A₁ + Bensulfuron-methyl + Mefenacet
- A₁ + Bensulfuron-methyl + Butachlor
- 10 A₁ + Bensulfuron-methyl + Esprocarb
- A₁ + Bensulfuron-methyl + Pretilachlor
- A₁ + Bensulfuron-methyl + Molinate
- A₁ + Bensulfuron-methyl + Butenachlor
- A₁ + Bensulfuron-methyl + Benthocarb
- 15 A₁ + Bensulfuron-methyl + Dimepiperate
- A₁ + Bensulfuron-methyl + NSIY-850
- A₁ + Bensulfuron-methyl + Dithiopyr
- A₁ + Bensulfuron-methyl + NW 52
- A₁ + Bensulfuron-methyl + Pyributicarb
- 20 A₁ + Bensulfuron-methyl + Anilofos
- A₁ + Bensulfuron-methyl + CN 900

Auch folgende Mischungen mit bis zu 4 Mischungspartnern sind möglich und zeigten gute herbizide Effektivität in biologischen Versuchen.

- 25 A₁ + Bensulfuron-methyl + Dymron
- A₁ + Bensulfuron-methyl + Mefenacet + Dymron
- A₁ + Bensulfuron-methyl + Butachlor + Dymron
- A₁ + Bensulfuron-methyl + Esprocarb + Dymron
- 30 A₁ + Bensulfuron-methyl + Pretilachlor + Dymron
- A₁ + Bensulfuron-methyl + Molinate + Dymron
- A₁ + Bensulfuron-methyl + Butenachlor + Dymron
- A₁ + Bensulfuron-methyl + Benthocarb + Dymron
- A₁ + Bensulfuron-methyl + Dimepiperate + Dymron
- 35 A₁ + Bensulfuron-methyl + NSK 850 + Dymron
- A₁ + Bensulfuron-methyl + Dithiopyr-Dymron
- A₁ + Bensulfuron-methyl + NW 52 + Dymron
- A₁ + Bensulfuron-methyl + Pyributicarb + Dymron
- A₁ + Bensulfuron-methyl + Anilofos + Dymron
- 40 A₁ + Bensulfuron-methyl + CH 900 + Dymron

In diesen aufgeführten Kombinationen bietet der Einsatz von Dymron zwei deutliche Vorteile: einerseits verstärkt Dymron die herbizide Wirksamkeit gegen *Cyperus* spp. und Gräser, andererseits wirkt Dymron auch als Safener an der Kulturpflanze Reis und verringert die möglichen Schäden, die durch Herbizide, wie z. B. Sulfonylharnstoffderivate oder andere Wirkstoffe, entstehen.

Die oben angeführten Mischungen können jedoch weiter variiert werden, indem die Verbindung A₁ durch die Wirkstoffe A₂ oder A₃ ersetzt wird.

In gleicher Weise kann in den aufgelisteten Mischungen der Wirkstoff B₁₂ = Bensulfuron-methyl durch folgende andere Sulfonylharnstoffe ersetzt werden:

- 50 B₁₃, Pyrazosulfuron-ethyl oder
- B₁₄, Cinosulfuron oder
- B₁₅, Imazosulfuron (TH 913) oder

B₁₆, H₁ oder eine Kombination zweier Sulfonylharnstoffe, z. B. bestehend aus B₁₃ plus B₁₆.

In ähnlicher Weise kann anstelle des Sulfonylharnstoffderivats auch eines der folgenden Herbizide in die Dreier- oder Vierermischung eingebracht werden:

- 55 B₁₀, Pyrazolate
- B₁₇, Pyrazoxyphen
- B₁₈, Benzofenap
- B₁₁, Naproanilide

60 Damit ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten, 3 oder 4 herbizide Wirkstoffe zu kombinieren und gemeinsam zur Unkrautbekämpfung in Reiskulturen einzusetzen.

Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel (Kombinationen) weisen eine ausgezeichnete herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger mono- und dikotyler Schadpflanzen auf. Auch schwer bekämpfbare perennierende Unkräuter, die aus Rhizomen, Wurzelstöcken oder anderen Dauerorganen austreiben, werden durch die Wirkstoffkombinationen gut erfaßt. Dabei ist es gleichgültig, ob die Substanzen im Vorsaats-, Vorauf- oder Nachaufverfahren ausgebracht werden. Im einzelnen seien beispielhaft einige Vertreter der mono- und dikotylen Unkrautflora genannt, die durch die erfindungsgemäßen Mittel kontrolliert werden können, ohne daß durch die Nennung eine Beschränkung auf bestimmte Arten erfolgen soll.

Auf der Seite der monokotylen Unkrautarten werden z. B. *Echinochloa* sowie *Cyperus*arten aus der annuellen Gruppe und auf seiten der perennierenden Spezies ausdauernde *Cyperus*arten gut erfaßt.

Die unter den spezifischen Kulturbedingungen im Reis vorkommenden Unkräuter, wie z. B. *Sagittaria*, *Alisma*, *Rotala*, *Monochoria*, *Eleocharis*, *Scirpus*, *Cyperus* etc., werden von den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen hervorragend bekämpft.

Werden die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel vor dem Keimen auf die Erdoberfläche appliziert, so wird entweder das Auflaufen der Unkrautkeimlinge vollständig verhindert, oder die Unkräuter wachsen bis zum Keimblattstadium heran, stellen jedoch dann ihr Wachstum ein und sterben schließlich nach Ablauf von drei bis vier Wochen vollkommen ab.

Bei Applikation der Wirkstoffkombinationen auf die grünen Pflanzenteile im Nachauflaufverfahren tritt ebenfalls sehr rasch nach der Behandlung ein drastischer Wachstumsstop ein. Die Unkrautpflanzen bleiben in dem zum Applikationszeitpunkt vorhandenen Wuchsstadium stehen oder sterben nach einer gewissen Zeit mehr oder weniger schnell ab, so daß auf diese Weise eine für die Kulturpflanzen schädliche Unkrautkonkurrenz sehr früh und nachhaltig durch den Einsatz der neuen erfindungsgemäßen Mittel beseitigt werden kann.

Obgleich die erfindungsgemäßen Mittel eine ausgezeichnete herbizide Aktivität gegenüber mono- und dikotylen Unkräutern aufweisen, wird die Kulturpflanze Reis nur unwesentlich oder gar nicht geschädigt. Die Mittel eignen sich aus diesen Gründen besonders in Reis sehr gut zur selektiven Bekämpfung von unerwünschtem Pflanzenwuchs.

Mit den erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen wird eine herbizide Wirkung erreicht, die über das hinausgeht, was auf Grund der Wirkung der Einzelkomponenten zu erwarten ist. Diese Wirkungssteigerungen erlauben es, die Einsatzmengen der einzelnen Wirkstoffe erheblich zu reduzieren. Die Kombination der Herbizide kann auch ihre Dauerwirkung verbessern oder eine Beschleunigung der Wirkungsgeschwindigkeit verursachen. Solche Eigenschaften bieten dem Anwender erhebliche Vorteile bei der praktischen Unkrautbekämpfung. Er kann Unkräuter billiger, rascher, mit weniger Arbeitsaufwand sowie dauerhafter bekämpfen und dadurch in einem Kulturpflanzenbestand mehr Ertrag ernten.

Ferner wurde gefunden, daß bei einer Reihe der Wirkstoffkombinationen eine Safener- oder Antidotwirkung ausgeprägt vorhanden ist, d. h. daß phytotoxische Nebenwirkungen der verwendeten Wirkstoffe bei Kulturpflanzen, wie z. B. dem Reis, herabgesetzt oder gänzlich vermieden werden.

Die Mischungsverhältnisse der verschiedenen Komponenten können innerhalb weiter Grenzen schwanken. Sie sind insbesondere abhängig vom eingesetzten Mischungspartner, vom Entwicklungsstadium der Unkräuter, von Unkrautspektrum und den Klimabedingungen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können sowohl als Mischformulierungen der beiden Komponenten vorliegen, die dann in üblicher Weise mit Wasser verdünnt oder als Granulate zur Anwendung gebracht werden, oder als sogenannte Tankmischungen durch gemeinsame Verdünnung der getrennt formulierten Komponenten mit Wasser hergestellt werden.

Die Verbindungen (Kombination) können auf verschiedene Art formuliert werden, je nachdem welche biologischen und/oder chemisch-physikalischen Parameter vorgegeben sind. Als Formulierungsmöglichkeiten kommen beispielsweise in Frage: Spritzpulver (WP), emulgierbare Konzentrate (EC), wäßrige Lösungen (SL), Emulsionen (EW) wie Öl-in-Wasser- und Wasser-in-Öl-Emulsionen, versprühbare Lösungen oder Emulsionen, Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, Suspoemulsionen, Stäubemittel (DP), Beizmittel, besonders aber als Granulate zur Boden- oder Streuapplikation oder wasserdispergierbare Granulate (WG), ULV-Formulierungen, Mikrokapseln oder Wachse.

Diese einzelnen Formulierungstypen sind im Prinzip bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986, von Valkenburg, "Pesticides Formulations", Marcel Dekker, N. Y., 2. Auflage 1972—73; K. Martens, "Spray Drying Handbook", 3. Auflage 1979, G. Goddwin Ltd. London.

Die notwendigen Formulierungshilfsmittel wie Inertmaterialien, Tenside, Lösungsmittel und weitere Zusatzstoffe sind ebenfalls bekannt und werden beispielsweise beschrieben in: Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2. Auflage, Darland Books, Caldwell N. J.; H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2. Auflage, J. Wiley & Sons, N. Y., Marsden, "Solvents Guide", 2. Auflage, Interscience, N. Y. 1950; McCutcheon's, "Detergents and Emulsifiers Annual", MC Publ. Corp., Ridgewood N. J.; Sisley and Wood, "Encyclopedia of Surface Active Agents", Chem. Publ. Co., Inc., N. Y. 1964; Schönfeldt, "Grenzflächenaktive Äthylenoxidaddukte", Wiss. Verlagsgesell., Stuttgart 1976; Winnacker-Küchler, "Chemische Technologie", Band 7, C. Hauser Verlag München, 4. Aufl. 1986.

Auf der Basis dieser Formulierungen lassen sich auch Kombinationen mit anderen pestizid wirksamen Stoffen, wie anderen Herbiziden, Fungizide oder Insektiziden, sowie Düngemitteln und/oder Wachstumsregulatoren herstellen, z. B. in Form einer Fertigformulierung oder als Tankmix.

Spritzpulver (benetzbare Pulver) sind in Wasser gleichmäßig dispergierbare Präparate, die neben dem Wirkstoff außer einem Verdünnungs- oder Inertstoff noch Netzmittel, z. B. polyoxyethylierte Alkylphenole, polyoxyethylierte Fettalkohole oder Fettamine, Alkan- oder Alkylbenzolsulfonate und Dispergiermittel, z. B. Iingninsulfonsaures Natrium, 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium, dibutyl-naphthalin-sulfonsaures Natrium oder auch oleylmethyltaurinsäures Natrium enthalten.

Emulgierbare Konzentrate werden durch Auflösen des Wirkstoffes in einem organischen Lösungsmittel, z. B. Butanol, Cyclohexanon, Dimethylformamid, Xylol oder auch höhersiedenden Aromaten oder Kohlenwasserstoffen, unter Zusatz von einem oder mehreren Emulgatoren hergestellt. Als Emulgatoren können beispielsweise verwendet werden: Alkylarylsulfonsäure Calcium-salze wie Ca-Dodecylbenzolsulfonat oder nichtionische Emulgatoren wie Fettsäurepolyglykolester, Alkylaryl-polyglykolether, Fettalkoholpolyglykolether, Propylenoxid-Ethylenoxid-Kondensationsprodukte, Alkylpolyether, Sorbitanfettsäureester, Polyoxyethylensorbitanfettsäureester.

säureester oder Polyoxethylensorbitester.

Stäubemittel erhält man durch Vermahlen des Wirkstoffes mit fein verteilten festen Stoffen, z. B. Talkum, natürlichen Tonen wie Kaolin, Bentonit und Pyrophyllit oder Diatomeenerde.

Granulate können entweder durch Verdüsen des Wirkstoffes auf adsorptionsfähiges, granuliertes Inertmaterial hergestellt werden oder durch Aufbringen von Wirkstoffkonzentraten mittels Klebemitteln, z. B. Polyvinylalkohol, polyacrylsaurem Natrium oder auch Mineralölen, auf die Oberfläche von Trägerstoffen wie Sand, Kaolinite oder von granuliertem Inertmaterial. Auch können geeignete Wirkstoffe in der für die Herstellung von Düngemittelgranulaten üblichen Weise — gewünschtenfalls in Mischung mit Düngemitteln — granuliert werden.

Die agrochemischen Zubereitungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 2 bis 95 Gew.-%, Wirkstoffe A und B. Die Konzentrationen der Wirkstoffe A und B können in den Formulierungen verschieden sein.

In Spritzpulvern beträgt die Wirkstoffkonzentration z. B. etwa 10 bis 95 Gew.-%, der Rest zu 100 Gew.-% besteht aus üblichen Formulierungsbestandteilen. Bei emulgierbaren Konzentraten kann die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% betragen. Staubförmige Formulierungen enthalten etwa 1 bis 25 Gew.-%, meistens 5 bis 20 Gew.-% an Wirkstoff, versprühbare Lösungen etwa 0,2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% Wirkstoff. Bei Granulaten, z. B. wasserdispergierbaren Granulaten, hängt der Wirkstoffgehalt zum Teil davon ab, ob die wirksame Verbindung flüssig oder fest vorliegt und welche Granulierungsmittel und Füllstoffe verwendet werden. In der Regel liegt der Gehalt bei den in Wasser dispergierbaren Granulaten zwischen 5 und 90 Gew.-%, bei Streugranulaten zwischen 1 und 50%, bevorzugt zwischen 2 und 25%.

Daneben enthalten die genannten Wirkstoffformulierungen gegebenenfalls die jeweils üblichen Haft-, Netz-, Dispergier-, Emulgier-, Penetrations-, Lösungsmittel, Füll- oder Trägerstoffe.

Zur Anwendung werden die in handelsüblicher Form vorliegenden Formulierungen gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt, z. B. Spritzpulvern, emulgierbaren Konzentraten, Dispersionen und wasserdispergierbaren Granulaten mittels Wasser. Staubförmige Zubereitungen, Boden- bzw. Streugranulate sowie versprühbare Lösungen werden vor der Anwendung üblicherweise nicht mehr mit weiteren inerten Stoffen verdünnt.

Mit den äußeren Bedingungen, wie z. B. Temperatur, Feuchtigkeit, der Art des verwendeten Herbizids, u. a., variiert die erforderliche Aufwandmenge der Mischungen.

Folgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

A. Formulierungsbeispiele

a) Ein Stäubemittel wird erhalten, indem man 10 Gew.-Teile einer erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination und 90 Gew.-Teile Talkum als Inertstoff mischt und in einer Schlagmühle zerkleinert.

b) Ein in Wasser leicht dispergierbares, benetzbares Pulver wird erhalten, indem man 5 Gewichtsteile einer Wirkstoffkombination und 64 Gewichtsteile kaolinhaltigen Quarz als Inertstoff, 10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Kalium und 1 Gew.-Teil oleoymethyltaurinsaures Natrium als Netz- und Dispergiermittel mischt und in einer Stiftmühle mahlt.

c) Ein in Wasser leicht dispergierbares Dispersionskonzentrat wird erhalten, indem man 20 Gewichtsteile einer Wirkstoffkombination mit 6 Gew.-Teilen Alkylphenolpolyglykolether ([®]Triton X 207), 3 Gew.-Teilen Isodecanolpolyglykolether (8 EO) und 71 Gew.-Teilen paraffinischem Mineralöl (Siedebereich z. B. ca. 255 bis über 277°C) mischt und in einer Reibkugelmühle auf eine Feinheit von unter 5 Mikron vermahlt.

d) Ein emulgierbares Konzentrat wird erhalten aus 15 Gew.-Teilen einer Wirkstoffkombination, 75 Gew.-Teilen Cyclohexanon als Lösemittel und 10 Gew.-Teilen oxethyliertes Nonylphenol als Emulgator.

e) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird erhalten indem man

75 Gewichtsteile der Wirkstoffkombination
10 Gewichtsteile ligninsulfonsaures Calcium,
5 Gewichtsteile Natriumlaurylsulfat,
3 Gewichtsteile Polyvinylalkohol und
7 Gewichtsteile Kaolin

mischt, auf einer Stiftmühle mahlt und das Pulver in einem Wirbelbett durch Aufsprühen von Wasser als Granulierflüssigkeit granuliert.

f) Ein in Wasser dispergierbares Granulat wird auch erhalten, indem man

25 Gewichtsteile der Wirkstoffkombination
5 Gewichtsteile 2,2'-dinaphthylmethan-6,6'-disulfonsaures Natrium,
2 Gewichtsteile oleoymethyltaurinsaures Natrium,
1 Gewichtsteil Polyvinylalkohol,
17 Gewichtsteile Calciumcarbonat und
50 Gewichtsteile Wasser

auf einer Kolloidmühle homogenisiert und vorzerkleinert, anschließend auf einer Perlmühle mahlt und die so erhaltene Suspension in einem Sprühturm mittels einer Einstoffdüse zerstäubt und trocknet.

Biologische Beispiele

1. Unkrautwirkung im Voraufbau

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkrautpflanzen werden in Plastiktöpfen von 9 cm Durchmesser in sandiger Lehmerde ausgelegt und mit Erde abgedeckt. Im Reisanbau vorkommende Unkräuter werden im mit Wasser gesättigten Boden kultiviert, wobei so viel Wasser in die Töpfe gefüllt wird, daß das Wasser bis zu Bodenoberfläche oder einige Millimeter darüber steht. Die in Form von benetzbaren Pulvern oder Emulsionskonzentration formulierten erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen sowie in parallelen Versuchen die entsprechend formulierten Einzelwirkstoffe werden dann als wäßrige Suspensionen, bzw. als Emulsionen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 bis 600 l/ha, in unterschiedlichen Dosierungen auf die Oberfläche der Abdeckerde appliziert oder beim Reis ins Bewässerungswasser gegossen.

Nach der Behandlung werden die Töpfe im Gewächshaus aufgestellt und unter guten Wachstumsbedingungen für die Unkräuter gehalten. Die optische Bonitur der Pflanzen- bzw. der Auflaufschäden erfolgte nach dem Auflaufen der Versuchspflanzen nach einer Versuchszeit von 3 bis 4 Wochen im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen. Die erfindungsgemäßen herbiziden Mittel weisen eine gute herbizide Voraufbauwirksamkeit gegen ein breites Spektrum von Ungräsern und Unkräutern auf.

In allen Fällen wurde bei den Kombinationen zwischen dem errechneten und dem gefundenen Wirkungsgrad unterschieden. Der errechnete, theoretisch zu erwartende Wirkungsgrad einer Kombination wird ermittelt nach der Formel von S. R. Colby: "Calculation of synergistic and antagonistic responses of herbicide combinations", Weeds 15 (1967), Seiten 20—22.

Diese Formel lautet für Zweierkombinationen:

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{1000}$$

und für die Kombination von drei herbiziden Wirkstoffen entsprechend:

$$E = X + Y + Z - \frac{X \cdot Y \cdot Z}{1000}$$

wobei

X = % Schädigung durch Herbizid A bei X kg/ha Aufwandmenge;

Y = % Schädigung durch ein Herbizid B bei Y kg/ha Aufwandmenge;

Z = % Schädigung durch ein Herbizid bei B kg/ha Aufwandmenge;

E = die zu erwartende Schädigung durch die Herbizide A + B (bzw. + Z) bei X + Y (bzw. + Z) kg/ha.

Ist die tatsächliche Schädigung größer als die rechnerisch zu erwartende, so ist die Wirkung der Kombination mehr als additiv, d. h. es liegt ein synergistischer Wirkungseffekt vor.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombination haben eine herbizide Wirkung, die höher ist als sie auf Grund der beobachteten Wirkungen der Einzelkomponenten bei alleiniger Anwendung zu erwarten ist (Berechnung nach Colby). Die Wirkstoffkombinationen sind somit synergistisch.

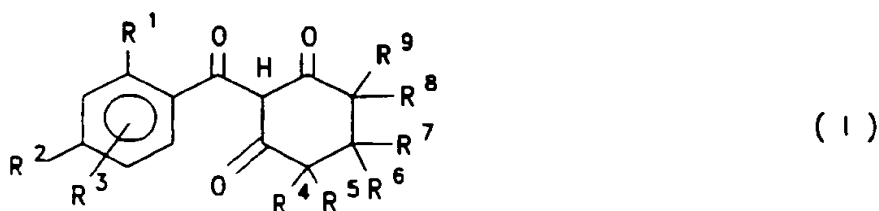
2. Unkrautwirkung im Nachaufbau

Samen bzw. Rhizomstücke von mono- und dikotylen Unkräutern werden in Plastiktöpfen in sandigem Lehm-boden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. Im Reisanbau vorkommende Unkräuter werden in Töpfen angezogen, in denen Wasser bis zu 2 cm über der Bodenoberfläche steht, und während der Versuchsphase kultiviert. Drei Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Dreiblattstadium behandelt.

Die als Spritzpulver bzw. als Emulsionskonzentrate formulierten erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen sowie in parallelen Versuchen die entsprechend formulierten Einzelwirkstoffe werden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 bis 600 l/ha auf die grünen Pflanzenteile gesprüht und nach ca. 3 bis 4 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen die Wirkung der Präparate optisch im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert. Bei Reis oder bei Unkräutern, die im Reisanbau vorkommen, werden die Wirkstoffe auch direkt ins Bewässerungswasser gegeben (Applikation in Analogie zur sogenannten Granulatanwendung) oder auf Pflanzen und ins Bewässerungswasser gesprüht. Die erfindungsgemäßen Mittel weisen auch im Nachaufbau eine gute herbizide Wirksamkeit gegen ein breites Spektrum wirtschaftlich wichtiger Ungräser und Unkräuter auf. Die Wirkungen der erfindungsgemäßen Mittel sind nach der Colby-Analyse synergistisch.

Patentansprüche

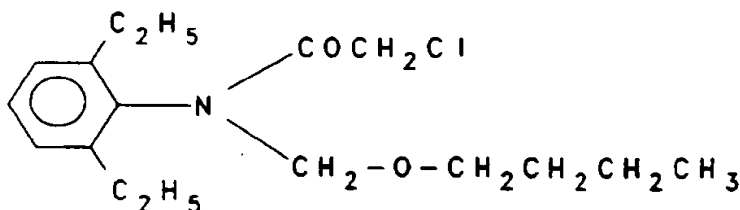
1. Herbizide Mittel **gekennzeichnet durch** einen wirksamen Gehalt an Verbindungen der allgemeinen Formel I oder deren Salzen (Typ A Verbindungen)



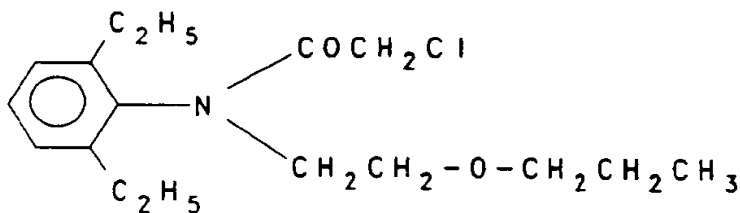
worin

R¹ Halogen, (C₁–C₄)-Alkoxy, (C₁–C₄)-Alkyl, (C₁–C₄)-Haloalkyl, –NO₂, –CN oder S(O)_nR¹⁰;
 R² und R³ unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen, (C₁–C₄)-Alkyl, (C₁–C₄)-Alkoxy, (C₁–C₄)-Haloalkyl, –CN, –NO₂, –S(O)_m–R¹¹, –NR¹²R¹³, –NR¹⁴–CO–R¹⁵;
 R⁴, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁–C₄)-Alkyl oder –CO–R¹⁶;
 R⁵ Wasserstoff, (C₁–C₄)-Alkyl oder –CO–O–(C₁–C₄)-Alkyl;
 R¹⁰ (C₁–C₄)-Alkyl, (C₁–C₄)-Haloalkyl oder (C₁–C₄)-Alkoxy;
 R¹¹ (C₁–C₄)-Alkyl, (C₁–C₄)-Haloalkyl, Phenyl, Benzyl, oder –NR¹⁷R¹⁸;
 R¹² und R¹³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁–C₄)-Alkyl;
 R¹⁴ Wasserstoff oder (C₁–C₄)-Alkyl;
 R¹⁵ (C₁–C₄)-Alkyl;
 R¹⁶ Wasserstoff, (C₁–C₄)-Alkyl, (C₁–C₄)-Haloalkyl oder (C₁–C₄)-Alkoxy;
 R¹⁷ und R¹⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff oder (C₁–C₄)-Alkyl und n und m unabhängig voneinander 0, 1 oder 2 bedeuten;
 in Kombination mit mindestens einer Verbindung B (Typ B-Verbindungen) aus der Gruppe, welche die Verbindungen

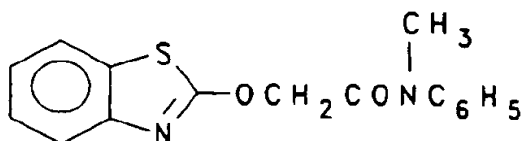
B1) Butachlor, N(butoxymethyl)-2-chlor-N-(2,6-diethylphenyl)-acetamid



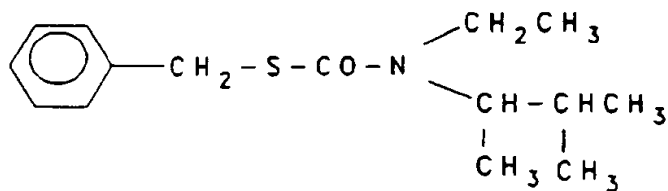
B2) Pretilachlor, N-(2-Propoxyethyl)-2-chlor-N-(2,6-diethyl-phenyl)-acetamid



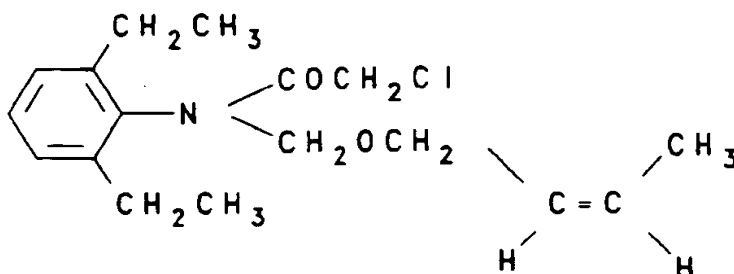
B3) Mefenacet, 2-(1,3-Benzthiazol-2-yloxy)-N-methyl-acetanilid



B4) Esprocarb, S-Benzyl-N-ethyl-(1,2-dimethyl-propyl)-thiocarbamat



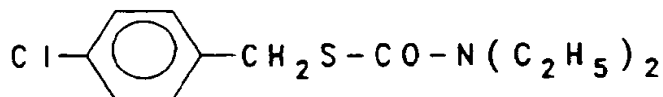
B5) Butenachlor, (Z)-N-but-2-enyloxymethyl-2-chlor-2',6'-diethylacetanilid, KH-218



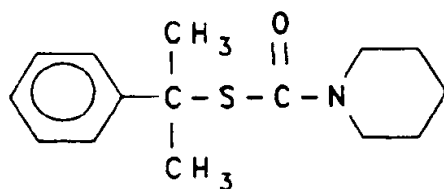
B6) Molinate, N-(ethylthio-carbonyl)-azepan



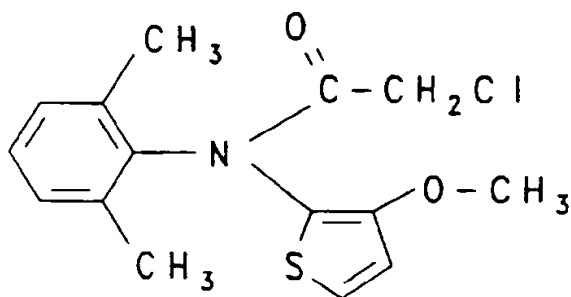
B7) Thiobencarb (Benthiocarb), N,N-Diethyl-carbaminsäure-4-chlorbenzylthioester



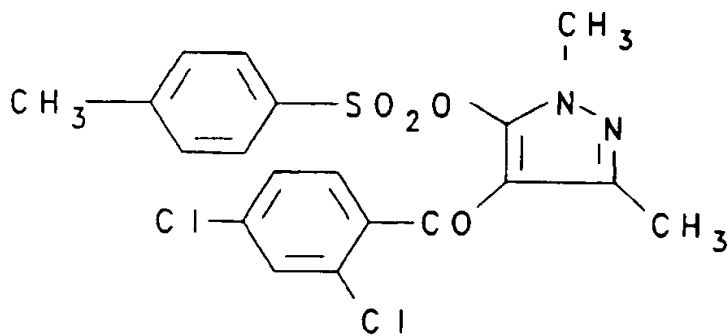
B8) Dimepiperate (MY-93), N(2-Phenyl-prop-2-ylthiocarbonyl)piperidin



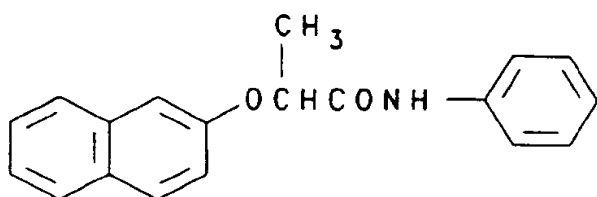
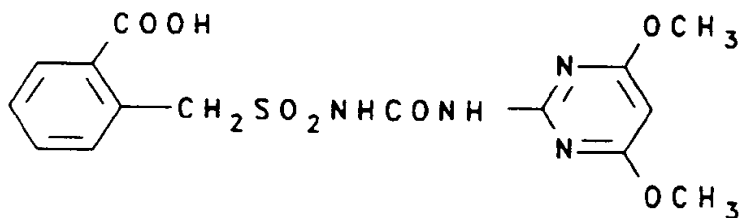
B9) NSK-850, α-chlor-N-(3-methoxy-2-thienyl)-methyl-2',6'-dimethylacetanilid



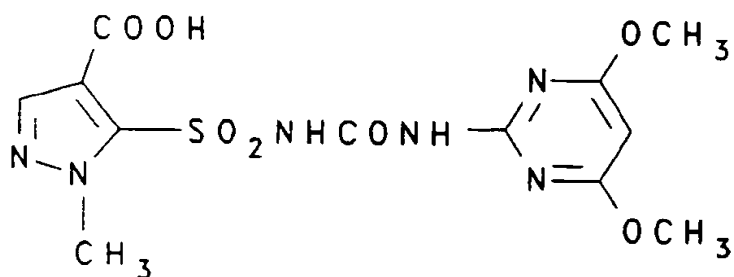
B10) Pyrazolate, 4-(2,4-dichlorobenzoyl)-1,3-dimethylpyrazol-5-yl toluene-4-sulfonate



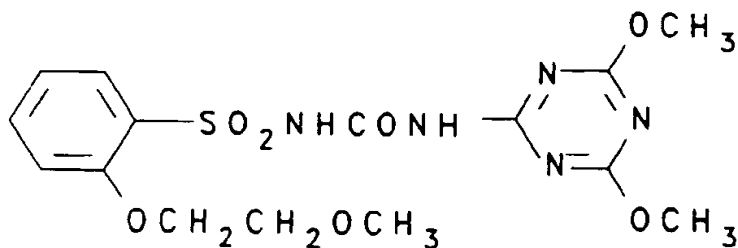
B11) Naproanilid, 2-(2-naphthyloxy)propionanilid

B12) Bensulfuron-methyl, α -(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl-carbamoyl-sulfamoyl)-O-toluic acid

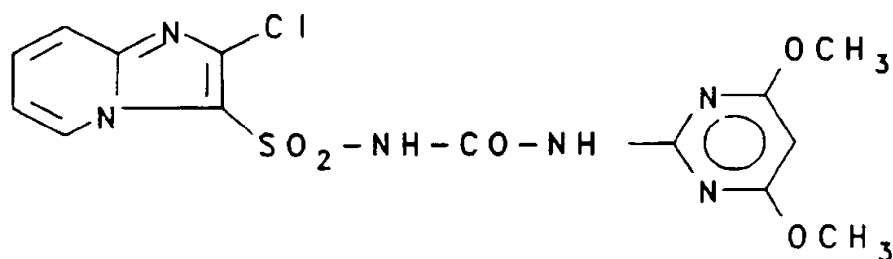
B13) Pyrazosulfuron-ethyl, 5-(4,6-dimethoxypyrimidin-2-yl(carbamoylsulfamyl)-1-methylpyrazole-4-carboxylic-acid



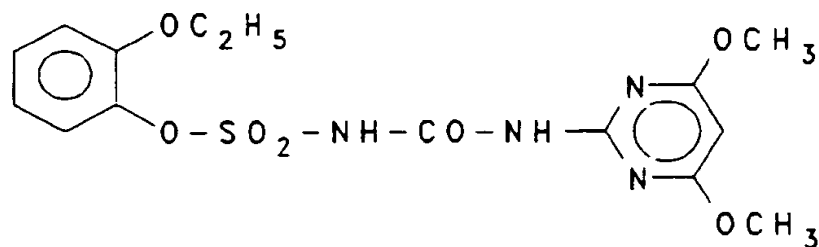
B14) Cinosulfuron, 3-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl-1-[2-(2-methoxyethoxy)-phenylsulfonyl]urea



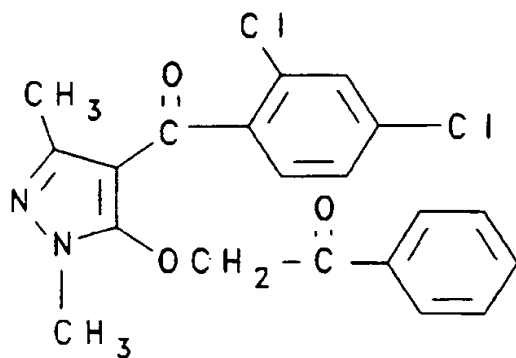
B15) Imazosulfuron, N-(2-chloro-imidaza[1,2- α]pyridin-3-yl-sulfonyl)-N'-(4,6-dimeethoxy-2-pyrimidinyl)urea, (TH-913, Beispiel Nr. 1 aus EP 0 02 38 070,)



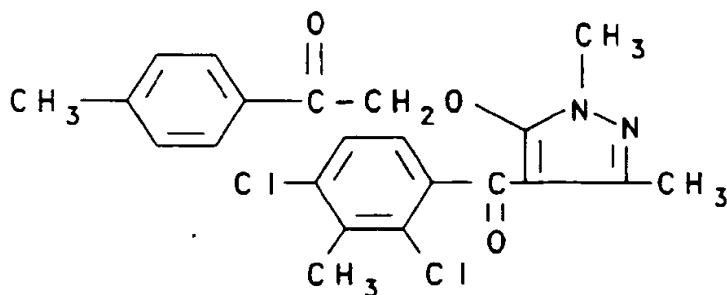
B16) H1,3-(4,6-dimethoxypyridin-2-yl)-1-(2-ethoxyphenoxy)sulfonyl-urea, (P38 16 704.2, EP-A-03 42 569)



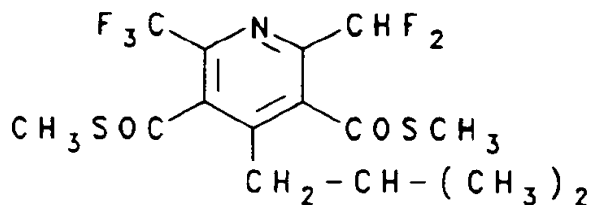
B17) Pyrazoxyfen, 2-[4-(2,4-Dichlor-benzoyl)-1,3-dimethylpyrazol-5-yloxy]-acetophenon



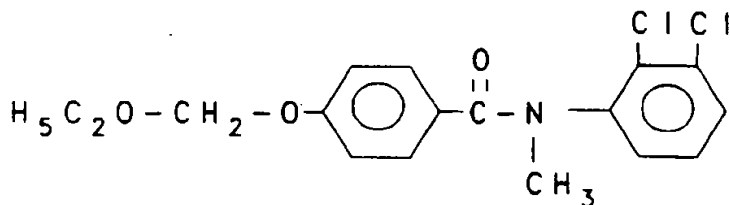
B18) Benzofenap (MY71), 2-[4-(2,4-dichloro-m-toluoyl)-1,3-dimethylpyrazole-5-yloxy]-4'-methylacetophenone



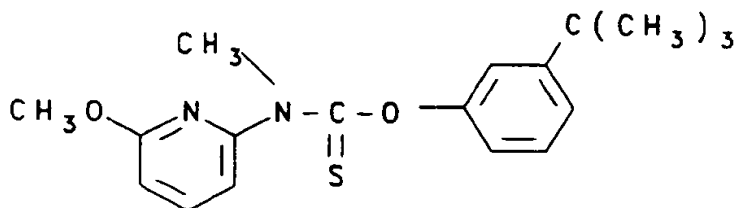
B19) Dithiopyr, 5,5'-dimethyl-2-difluoromethyl-4-isobutyl-6-trifluoromethylpyridine-3,5-dicarbothioate



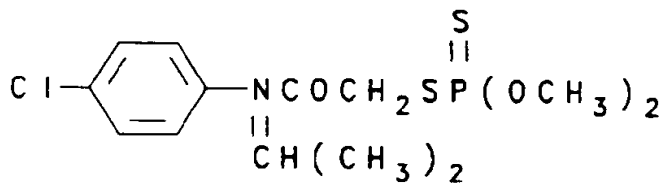
B20) HW 52,2',3'-dichloro-4-ethoxymethoxybenzanilide, (J 60 042-312A)



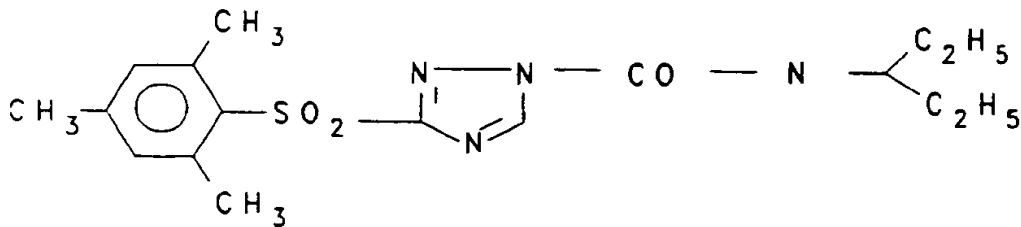
B21) Pyributicarb, 0-3-tert-butylphenyl-6-methoxy-2-pyridyl(methyl)thiocarbamate



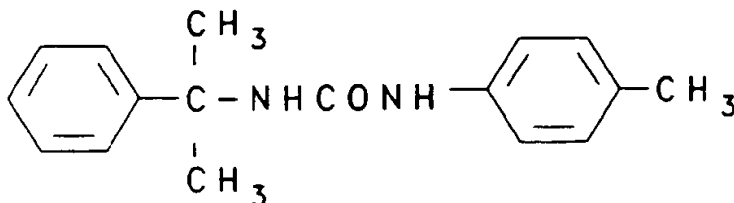
B22) Anilofos, 4'-chloro-2-dimethoxyphosphinothioylthio-N-isopropylacetanilide



B23) CH900, 1-(diethylcarbamoyl)-3-(2,4,6-trimethylphenylsulfonyl)-1,2,4-triazole und



B24) Dymron, 1-(1-methyl-1-phenylethyl)-3-p-tolylurea



enthält, außer Mitteln mit einem wirksamen Gehalt an Verbindung A in Kombination mit nur einer Verbindung B aus der Gruppe B1 bis B4, B6 bis B8, B17 bis B20 und B22.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es Verbindungen der Formel I oder deren Salze enthält, worin

R^1 Fluor, Chlor, Brom, Jod, Methoxy, Nitro, Cyano oder $-S(O)_nR^{10}$;

R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Methyl, Methoxy, Trifluormethoxy, Cyano, Nitro, Trifluormethyl, $-SO_2R^{11}$, $-NR^{12}R^{13}$, $-N(CH_3)-CO-R^{14}$ oder $-CO-O-(C_1-C_4)$ -Alkyl und R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl bedeuten.

3. Mittel nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es ein oder mehrere Verbindungen der Formel I oder deren Salze enthält, worin R^2 und R^3 unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, $-N(CH_3)_2$, Methoxy, Nitro, $-SO_2CH_3$, $-SO_2CH_2Cl$, $-SO_2N(CH_3)_2$ oder Trifluormethyl und n 2 bedeuten.

4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 1 bis 99 Gew.-% einer Wirkstoffmischung bestehend aus Verbindungen vom Typ A der Formel I und einen oder mehrere Wirkstoffe vom Typ B neben üblichen Formulierungshilfsmitteln enthalten.

5. Verfahren zur Herstellung eines Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Verbindung A mit ein oder mehreren Verbindungen B analog einer üblichen Pflanzenschutzmittelformulierung aus der Gruppe, enthaltend Spritzpulver, emulgierbare Konzentrate, wäßrige Lösungen, Emulsionen, versprühbare Lösungen (Tank-mix), Dispersionen auf Öl- oder Wasserbasis, Suspoemulsionen, Stäubemittel, Beizmittel, Boden- oder Streugranulate, wasserdispergierbare Granulate, ULV-Formulierungen, Mikrokapseln oder Wachse formuliert.

6. Verfahren zur Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf diese oder deren Anbauflächen eine wirksame Menge eines Mittels nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 appliziert.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Unkräuter in Nutzpflanzenkulturen selektiv bekämpft werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Nutzpflanzenkultur Reis ist.

9. Verwendung der herbiziden Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 zur selektiven Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen.

- Leerseite -